

# Кафедра химии



## Тема лекции:

**Введение в биоорганическую химию.  
Химическое строение и изомерия**

# Предмет и задачи биоорганической химии

**Биоорганическая химия** изучает строение и свойства веществ, участвующих в процессах жизнедеятельности, в непосредственной связи с познанием их биологических функций.

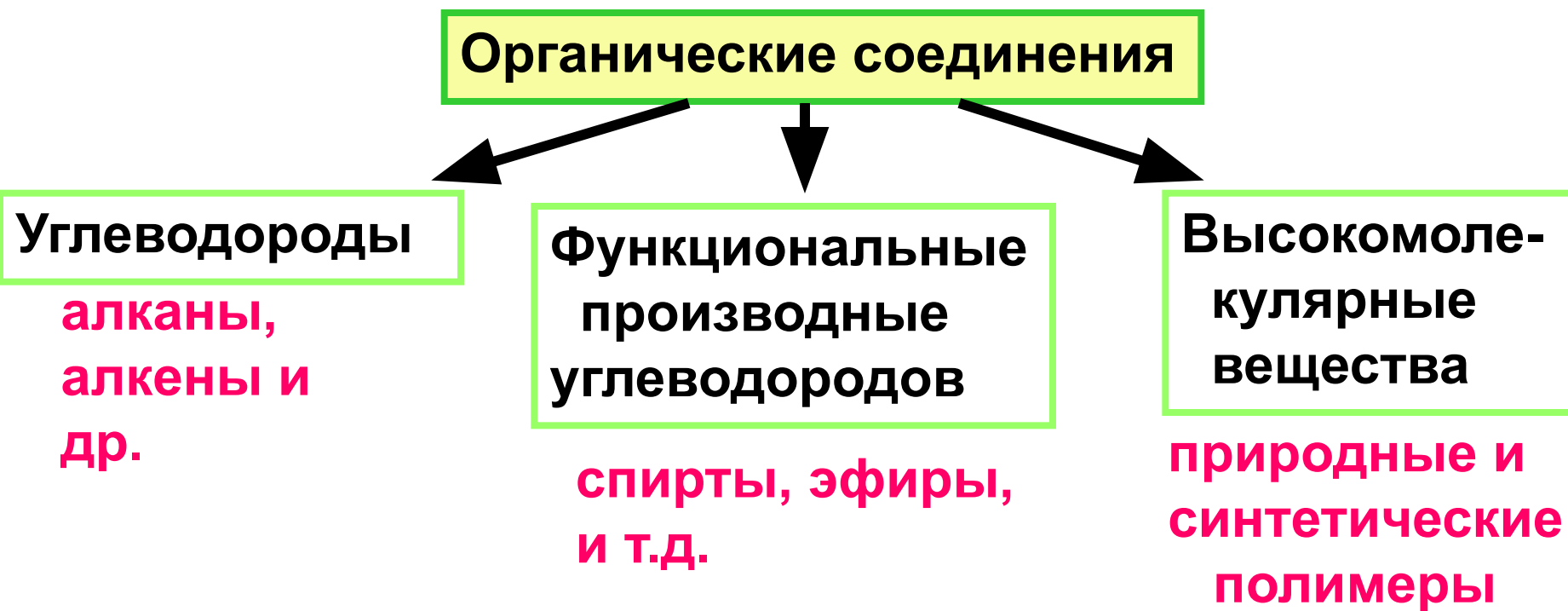
«**Органическая химия** – химия соединений углерода»

А. Кекуле

«**Органическая химия** – химия углеводов и их функциональных производных»

К. Шорлеммер

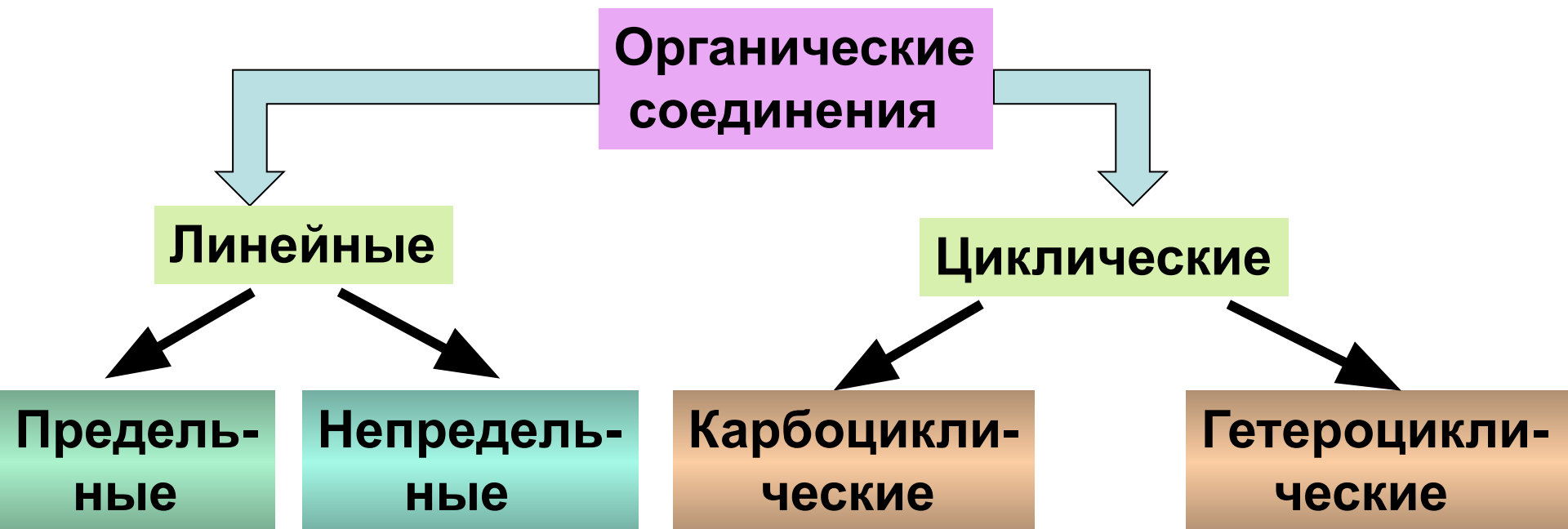
# Принципы классификации и номенклатуры органических соединений



## Основные классификационные признаки:

- строение углеродной цепи;
- наличие кратной связи;
- тип функциональной группы.

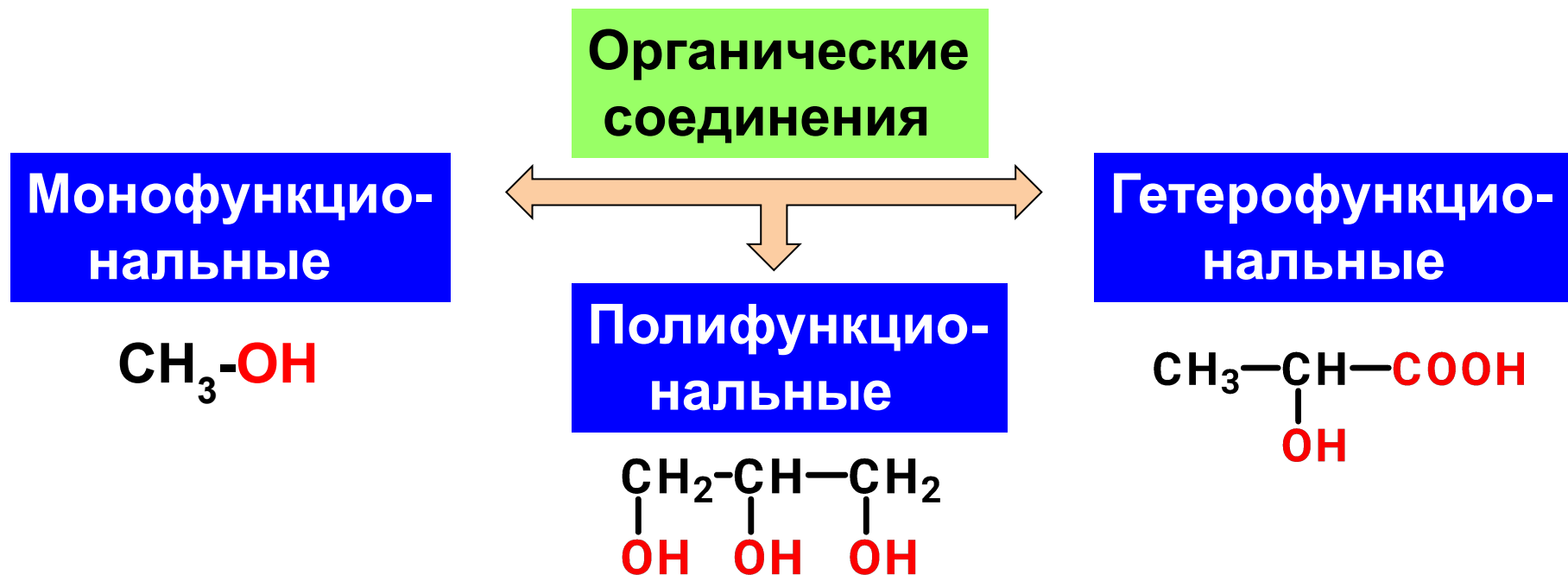
# I. В зависимости от строения углеродной цепи:



## II. В зависимости от природы функциональной группы производные углеводородов делят на классы.

Функциональная группа – структурный фрагмент молекулы, единый для конкретного гомологического ряда и определяющий характерные химические свойства данного класса соединений.

## III. В зависимости от количества и разнообразия функциональных групп:

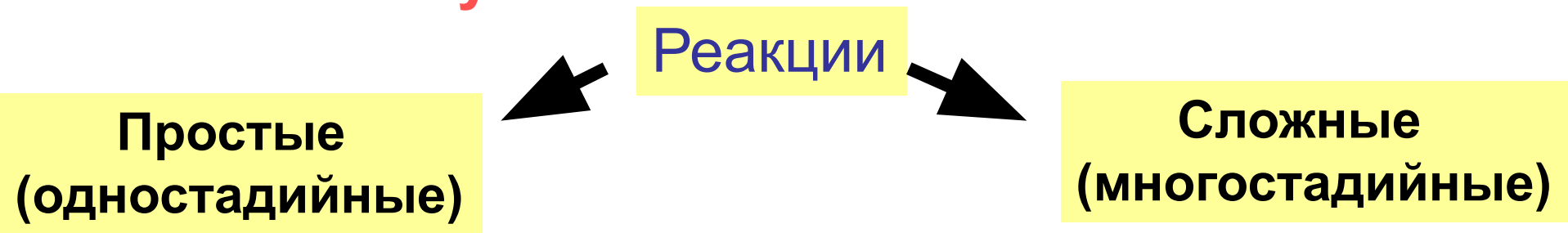


# Классификационные признаки реакций в органической химии

Химические реакции – процессы, в результате которых одни вещества превращаются в другие, при этом изменяется распределение электронов внешних оболочек атомов реагирующих веществ.

Механизм реакции – подробное описание всех изменений, которые происходят на молекулярном уровне в процессе превращения реагентов в продукты

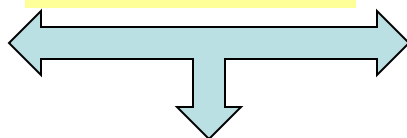
## I. По механизму:



## II. По способу разрыва связей:

Гомолитические  
(радикальные)

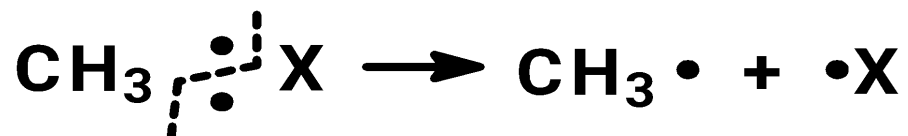
Реакции



Синхронные  
(согласованные)

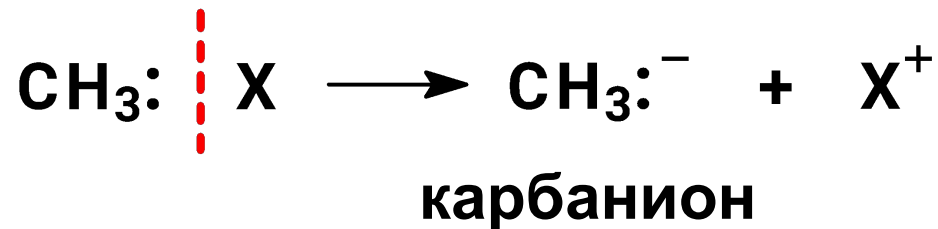
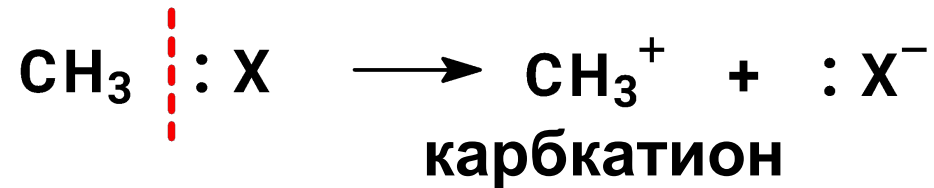
Гетеролитические  
(ионные)

При радикальных реакциях происходит гомолитический разрыв связи (гомолиз) с образованием радикалов – частиц с неспаренным электроном:



**Условия:** неполярные связи и растворитель, высокая  $t^0$ , облучение.

При ионных реакциях происходит гетеролитический разрыв связи (гетеролиз) с образованием ионов:



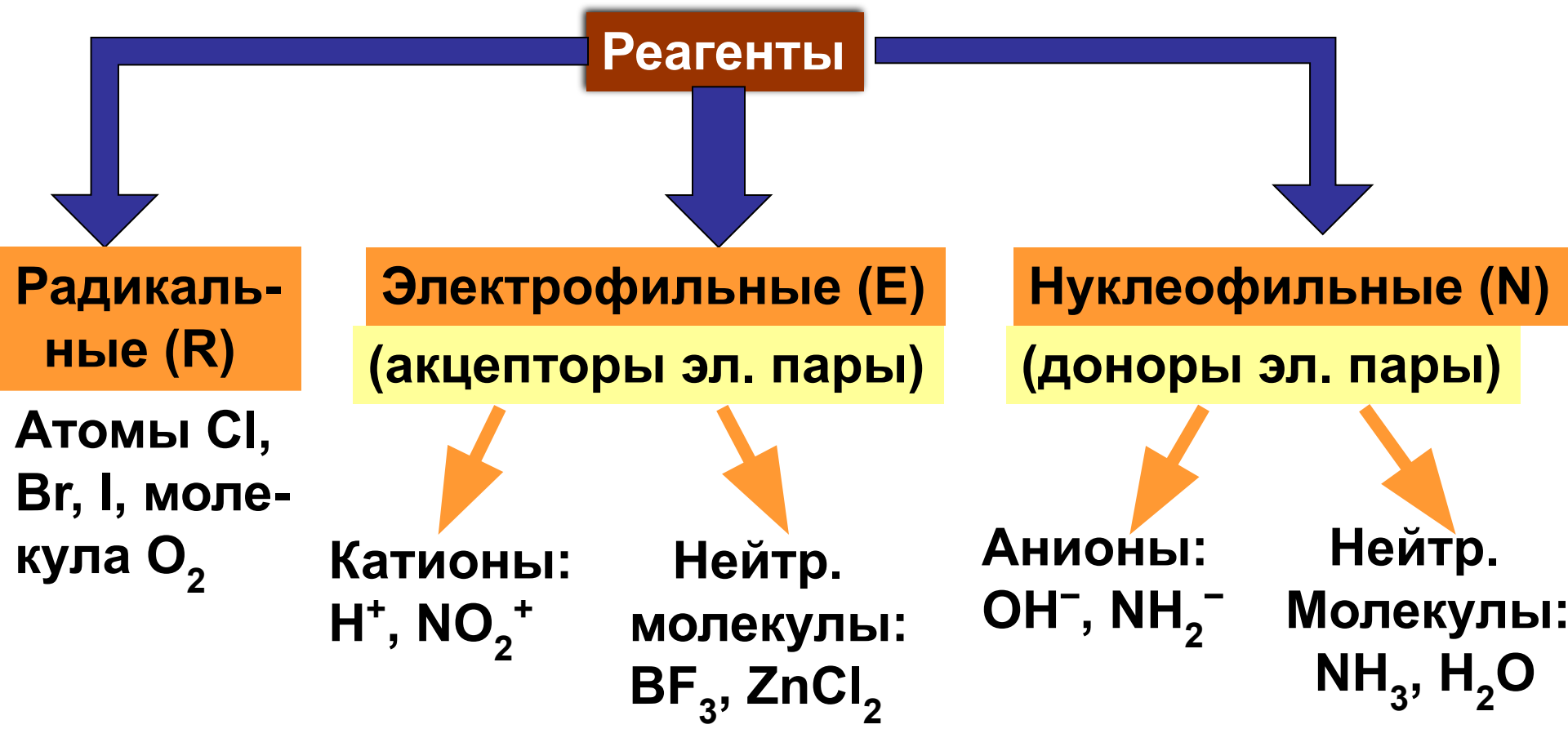
В организме две трети реакций являются ионными.

**Условия протекания:** наличие поляризованных связей, полярный растворитель, катализатор.



**Субстрат** – органическое вещество, подвергающееся изменению в ходе химической реакции

**Реагент** – вещество, действующее на субстрат.



### III. По числу частиц, принимающих участие в элементарной стадии

Реакции

```
graph TD; A[Реакции] --> B[Мономолекулярные  
например, SN1]; A --> C[Бимолекулярные  
например, SN2];
```

Мономолекулярные  
например,  $S_N1$

Бимолекулярные  
например,  $S_N2$

## IV. По конечному результату

Реакция	Ионные		Свободно-радикаль-ные
	Электрофильные	Нуклеофильные	
1. Замещения (S – substitution)	$S_E$	$S_N$	$S_R$
2. Присоединения (A – addition)	$A_E$	$A_N$	$A_R$
3. Отщепления или элиминирования (E –elimination)	$E_E$	$E_N$	$E_R$

4. Перегруппировки (изомеризации)

5. Реакции окисления, восстановления

6. Кислотно-основные взаимодействия

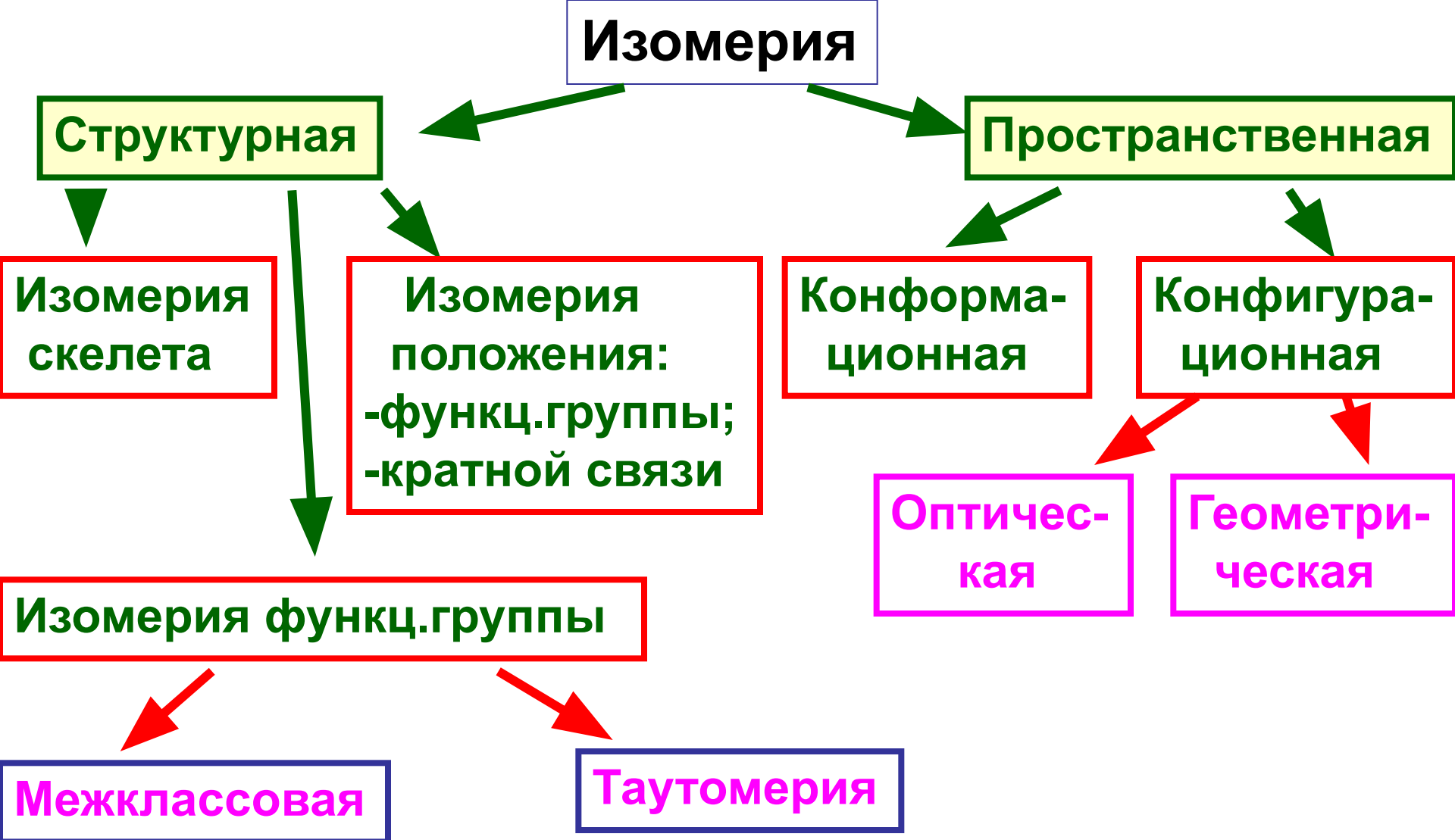
7. Реакции полимеризации и поликонденсации

# Структура и пространственное строение молекул. Виды изомерии.

Молекула органического соединения характеризуется строением, конформацией, конфигурацией.

Строение – это последовательность химических связей атомов в молекуле.

Явление существования индивидуальных химических соединений, одинаковых по молярной массе и составу, но различающихся по строению и расположению атомов в пространстве, а вследствие этого – и по свойствам, называется **ИЗОМЕРИЕЙ**, а соединения – изомерами.

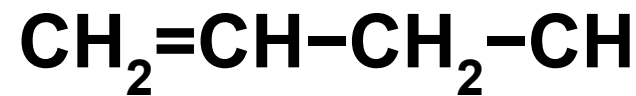


# Структурная изомерия Алканы

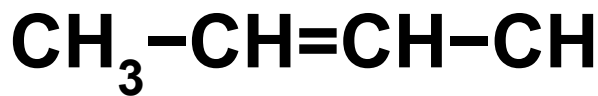
$C_5H_{12}$  – 3 изомера (д/задание!)

## Алкены

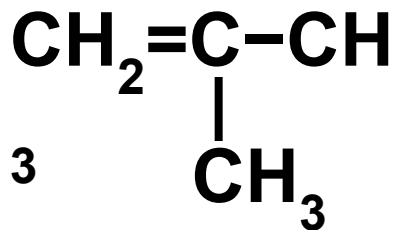
$C_4H_8$



бутен-1



бутен-2



2-метилпропен

изомеры  
положения

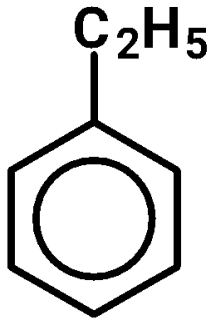
изомеры  
скелета

# Алкины

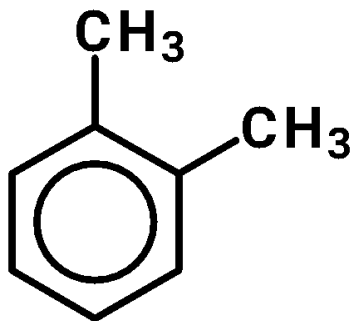
$C_5H_8$  – 3 изомера (д/задание!)

# Арены

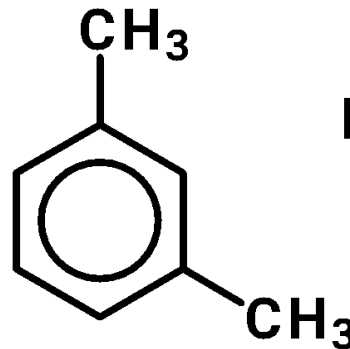
$C_8H_{10}$



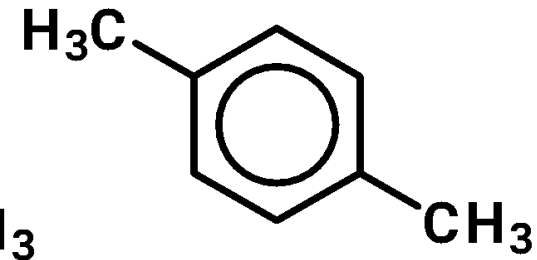
этилбензол



орто-  
1,2-



мета-  
1,3-



пара-  
1,4-

ксилолы (диметилбензолы)

# Стереохимия – наука о пространственном строении молекул

**Конформация** – произвольное расположение атомов молекулы в пространстве в данный момент времени

Конформации возникают в результате **вращения** вокруг одинарных связей

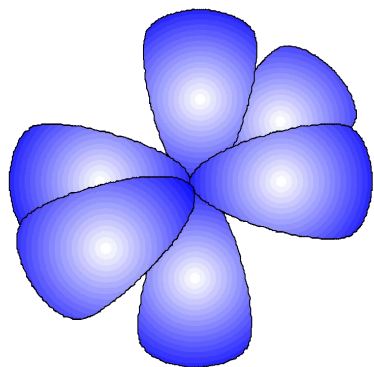


# Конформационная изомерия

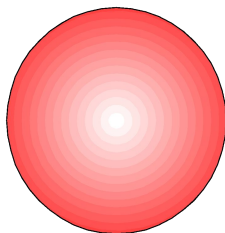
## Алканы

$sp^3$ -гибридизация

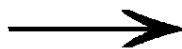
3p



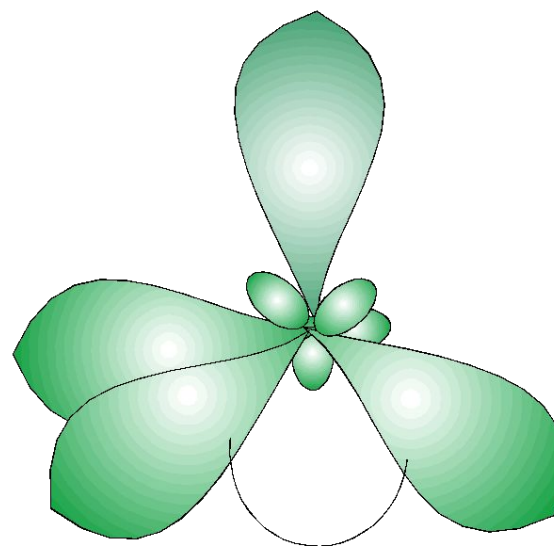
+



s

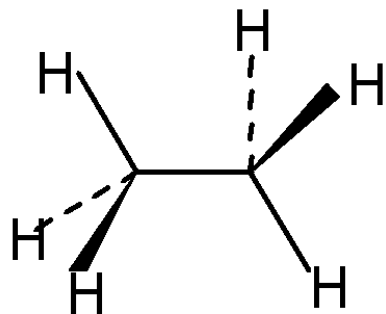
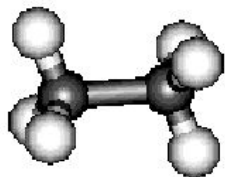


4  $sp^3$



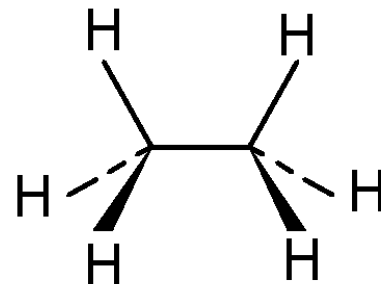
$109^{\circ}28'$

# Конформации этана

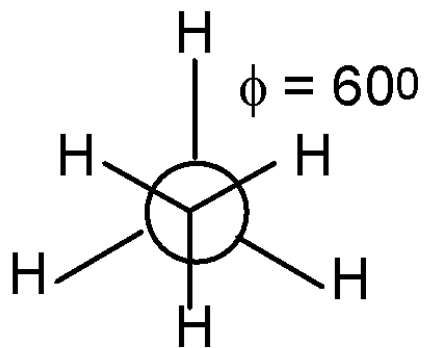
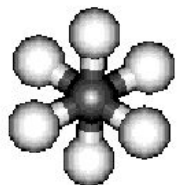


заторможенная

а

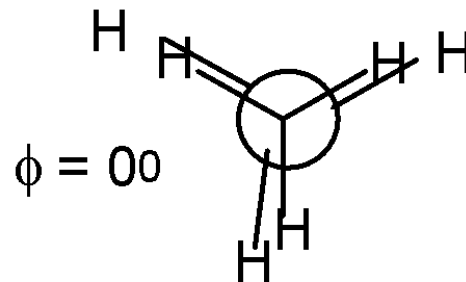


заслоненная



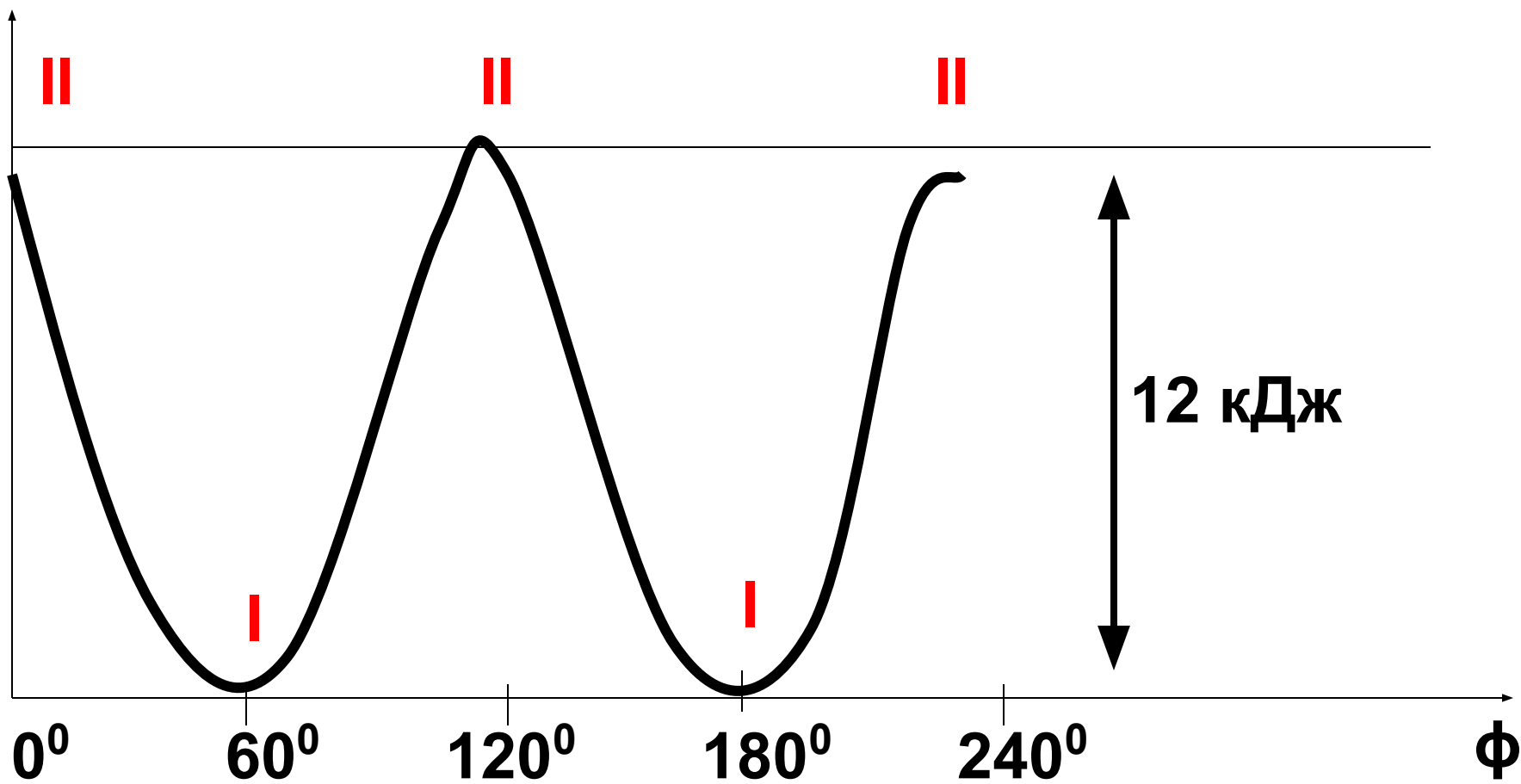
I

б

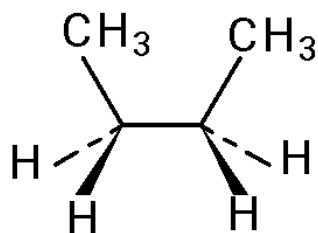
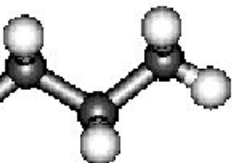


II

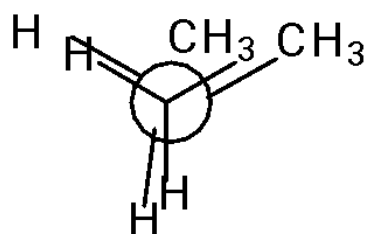
**E, кДж**



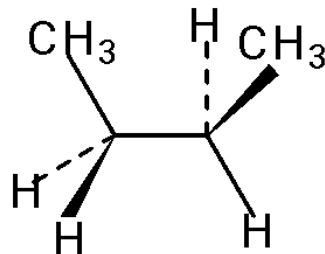
# Конформации бутана



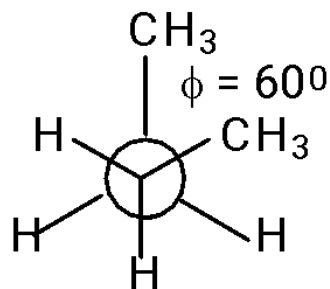
заслоненная



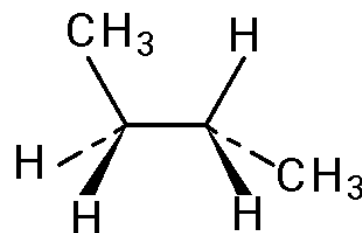
$\phi = 0^\circ$  I



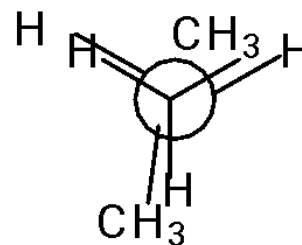
скошенная (гош)



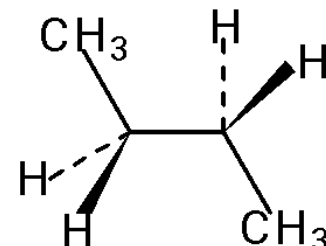
$\phi = 60^\circ$  II



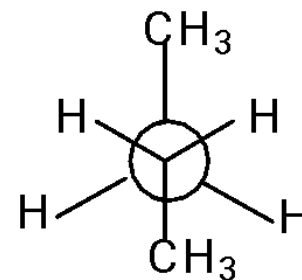
заслоненная



$\phi = 120^\circ$  III



заторможенная (ант



$\phi = 180^\circ$  IV

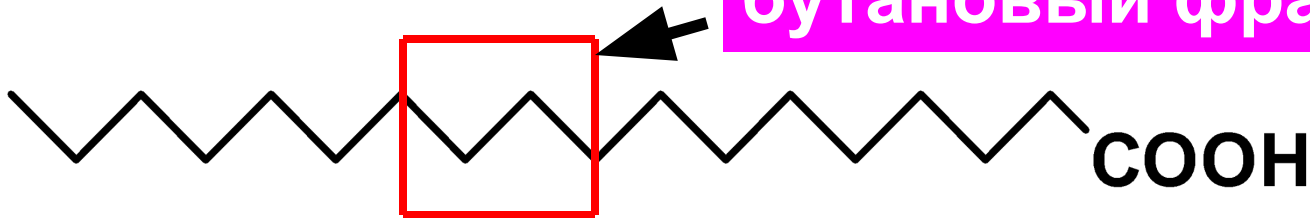


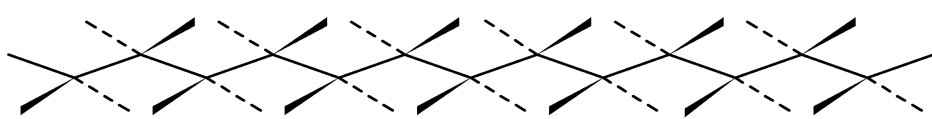
# Конформации этанового (бутанового) фрагмента в биоструктурах

## 1. Жирные кислоты. Липиды. Биомембраны

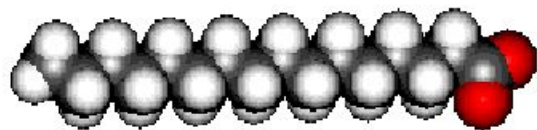
Зигзагообразная конформация

бутановый фрагмент

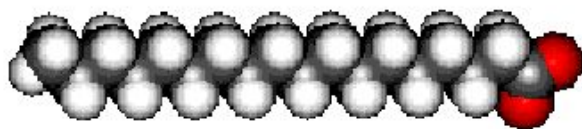




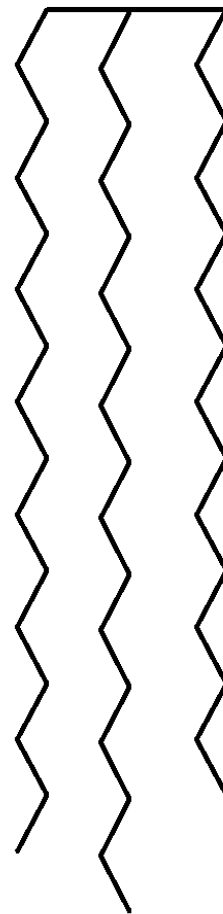
**Цепь n-алкана**



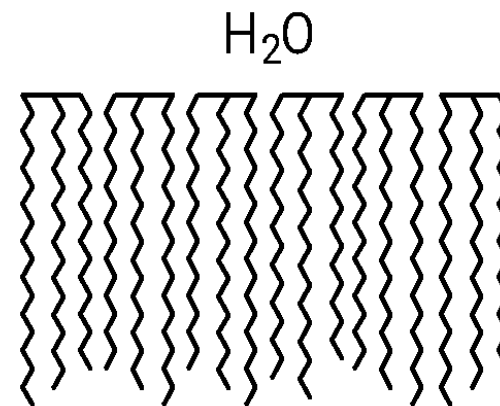
**пальмитат**



**стеарат**

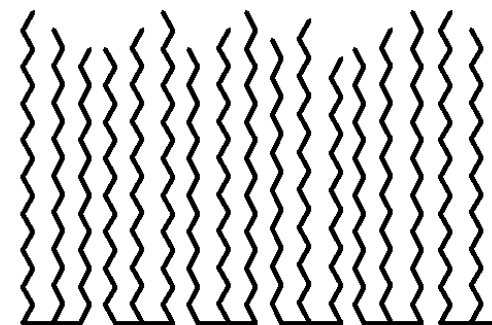


**Липидный бислой**



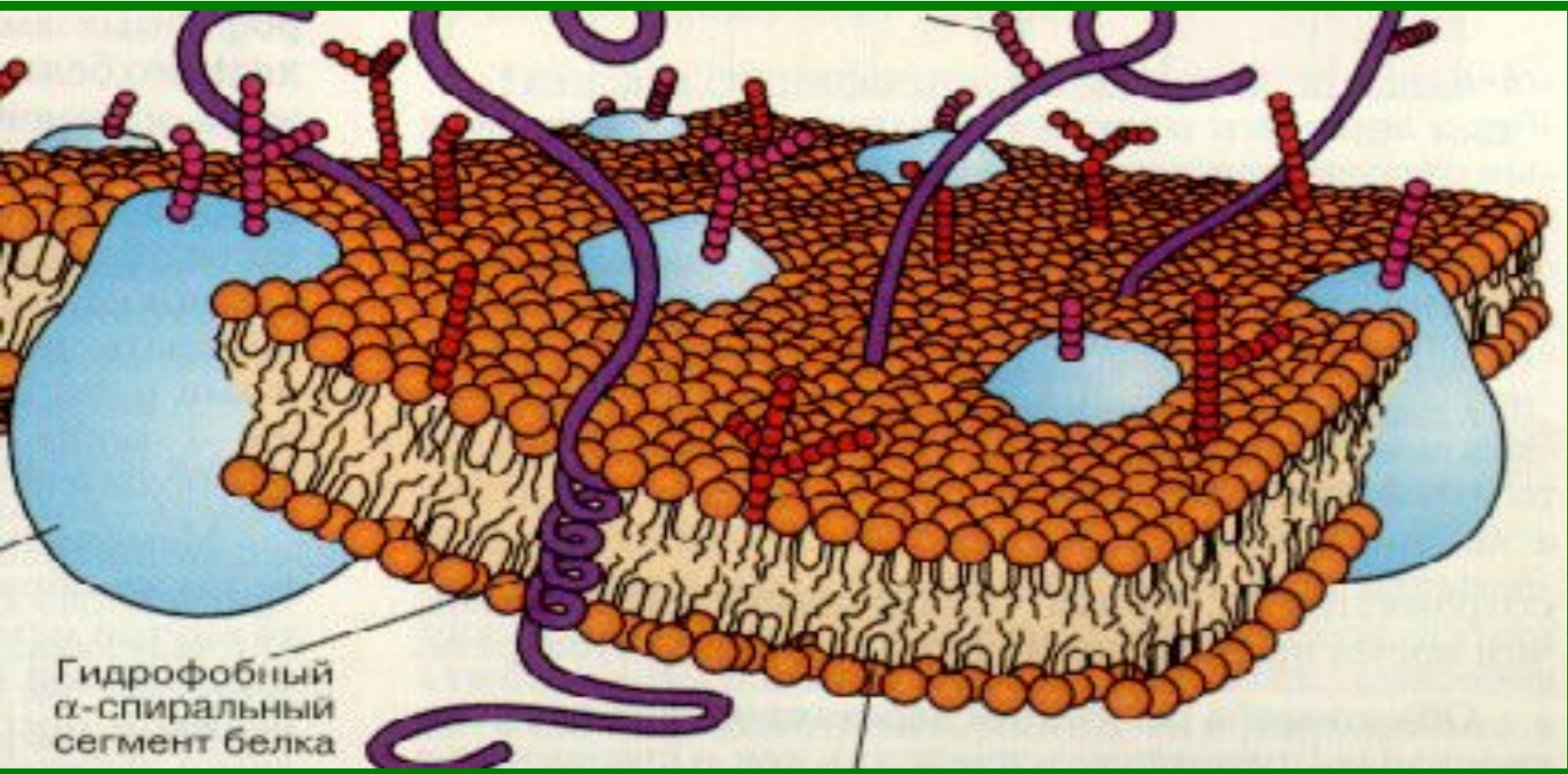
$H_2O$

гидрофобные  
взаимодействия

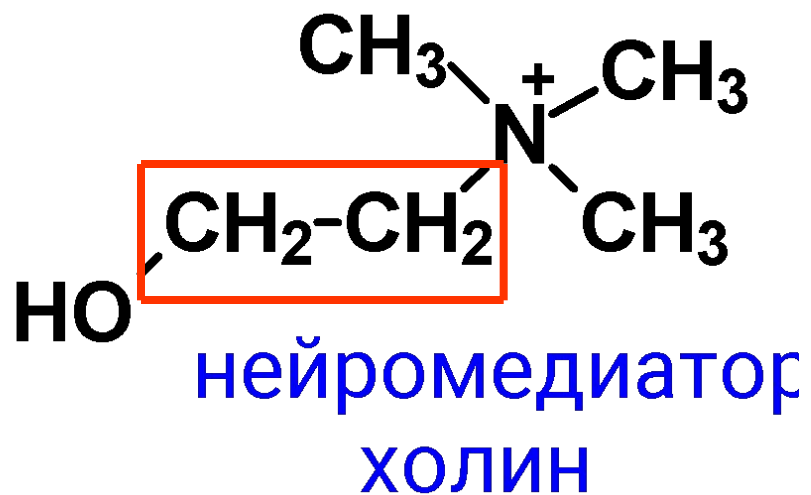
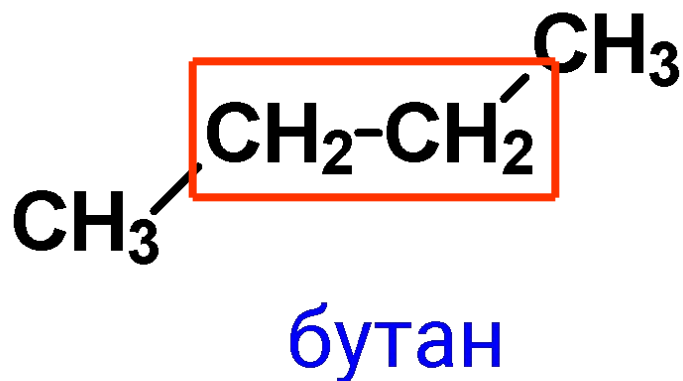


$H_2O$

# Мембрана

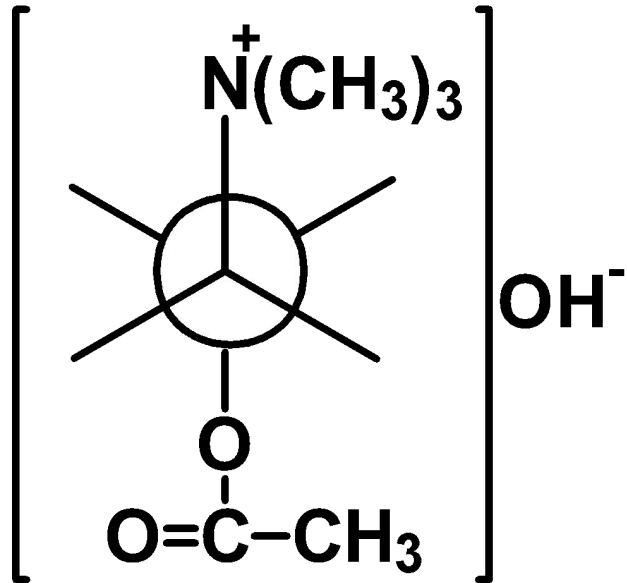


## 2. Холин

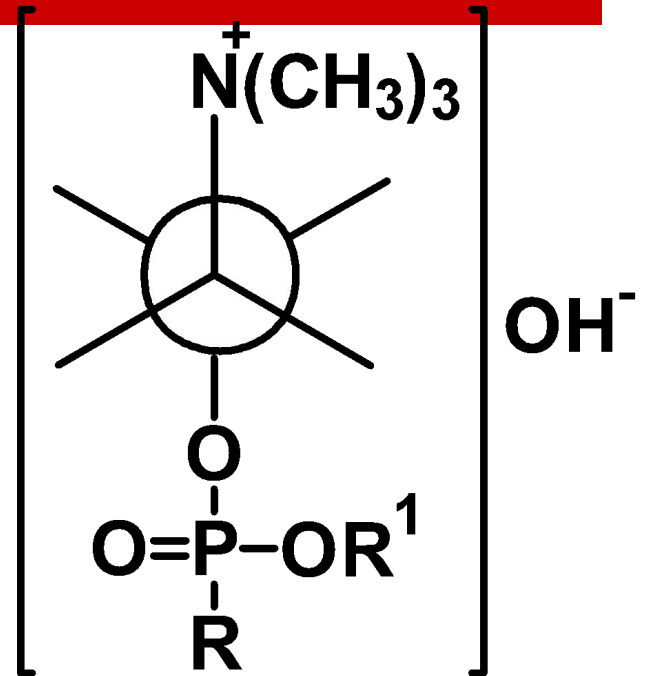




### 3. Конформации ацетилхолина (медиатора нервных импульсов) и фосфорилхолина (отравляющего вещества)



ацетилхолин

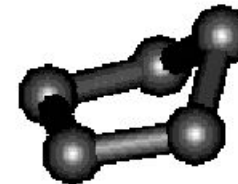
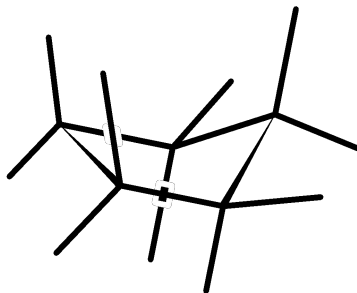
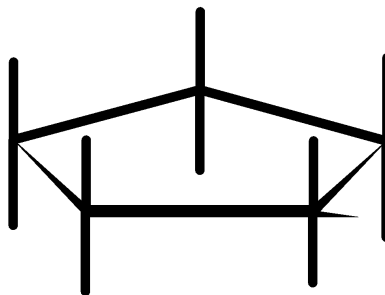
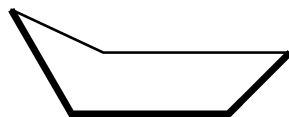
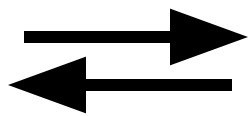
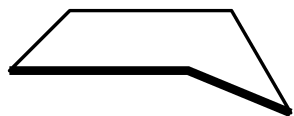


фосфорилхолин

# Конформации циклоалканов

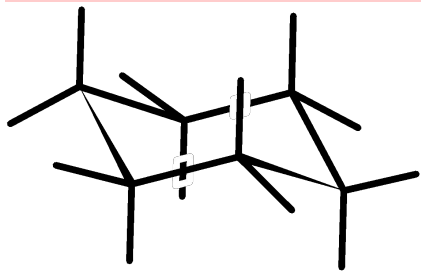
Циклопентан

конвер-

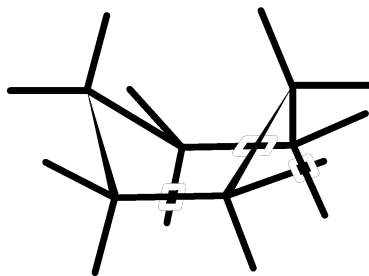


по Хеуорсу

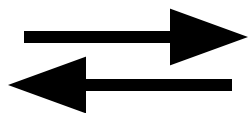
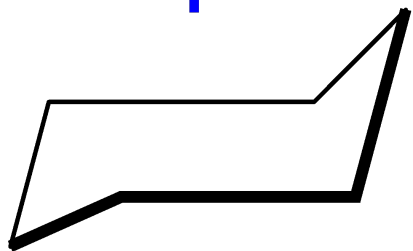
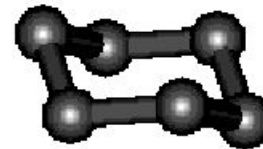
# Циклогексан



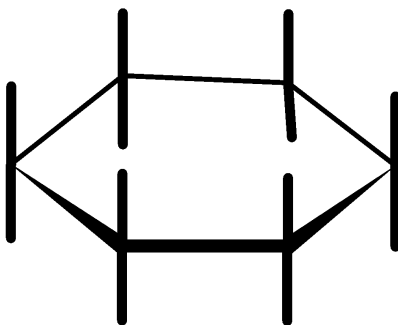
кресло



ванна



по Хеуорсу



# Конфигурационная изомерия

Оптическая  
(зеркальная)  
изомерия

Оптические антиподы  
(энантиомеры) D,L или R,S

Геометрическая  
изомерия

Цис-, транс- или E,Z-  
изомеры

**Конфигурация** – пространственное расположение заместителей относительно стericеских центров, к которым относятся: двойная связь, цикл или элементы хиральности.

## ОПТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ

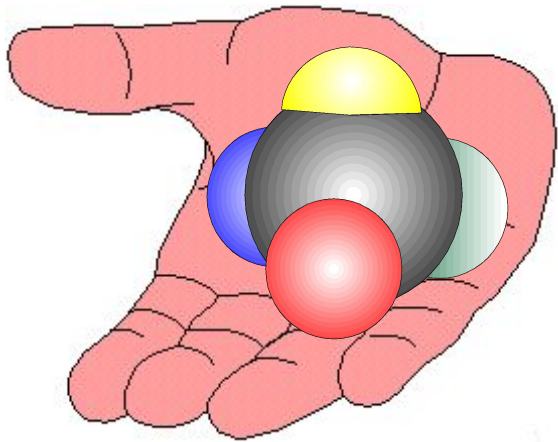
1874 г. – Введение концепции асимметрического атома углерода (Вант-Гофф и Ле Бель)

Оптическая изомерия характеризуется свойством трехмерной структуры не совпадать со своим зеркальным изображением

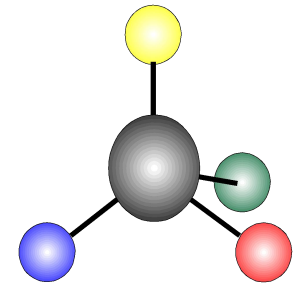
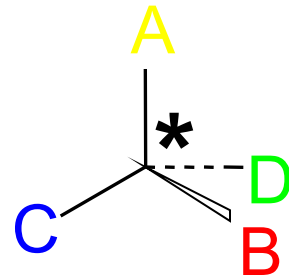
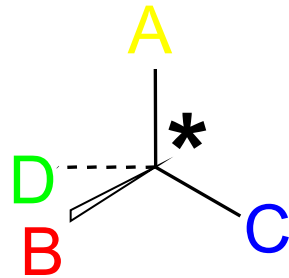
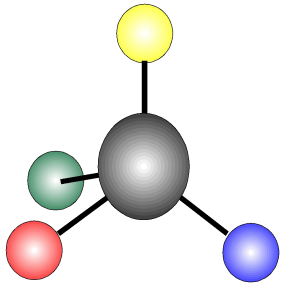
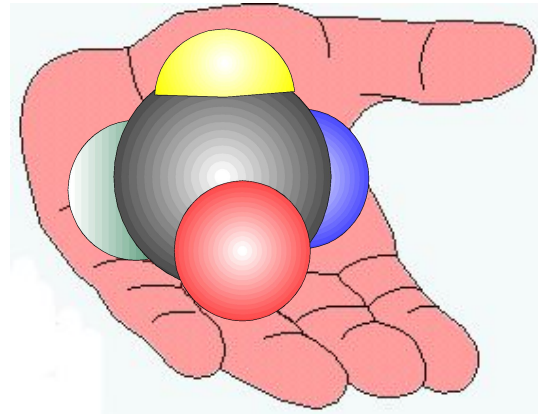
Такие структуры называются хиральными («хирос» - рука, хирургия – «рукоделие»).

Простейший случай хиральности – наличие **асимметрического атома углерода (хирального центра)**, т.е. атома, связанного с 4-мя различными заместителями

Энантиомеры – стереоизомеры, молекулы которых относятся друг к другу как предмет и несовместимое с ним зеркальное изображение (зеркальные изомеры)

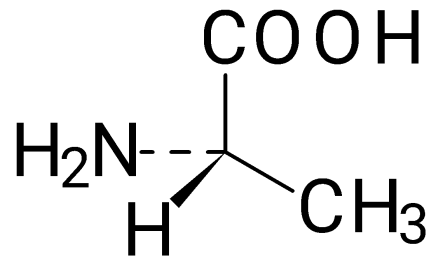
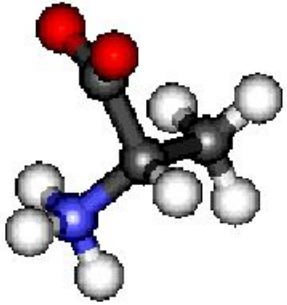


энантиомеры

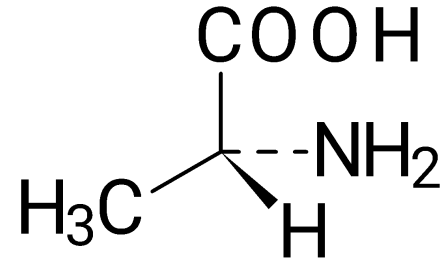


## Примеры энантиомеров:

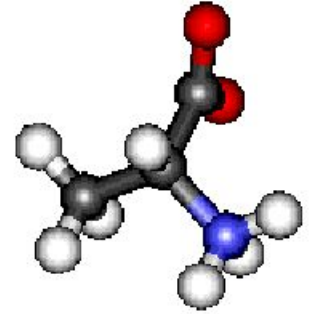
1. Две руки, две перчатки, два башмака, две спирали, два ключа с левой и правой бороздкой;
2. Предмет и его изображение в зеркале;
3. **Большинство природных объектов (аминокислоты, белки, липиды, углеводы) имеют много асимметрических атомов углерода**



**L-аланин**



**D-аланин**





**Количество энантиомеров =  $2^n$ , где  $n$  – число асимметрических атомов углерода**

**$n = 1$  - 2 изомера**  
 **$n = 2$  - 4 изомера**  
 **$n = 3$  - 8 изомеров**  
 **$n = 4$  - 16 изомеров**  
 **$n = 8$  - 256 изомеров**  
**(холестерин), но в организме – один!**  
 **$n = 100$  -  $2^{100}$  изомеров**



# Свойства энантиомеров



## 1) Химические

Энантиомеры идентичны в большинстве свойств, исключая те, что проявляются под влиянием асимметрических воздействий

## 2) Физические

Поляризованный свет асимметричен, поэтому все физические свойства одинаковы, кроме одного - способности вращать в разные стороны, но на одинаковый угол плоскость поляризованного света.

Это свойство – **оптическая активность**.

Измеряется с помощью приборов -  
поляриметров или спектрополяриметров

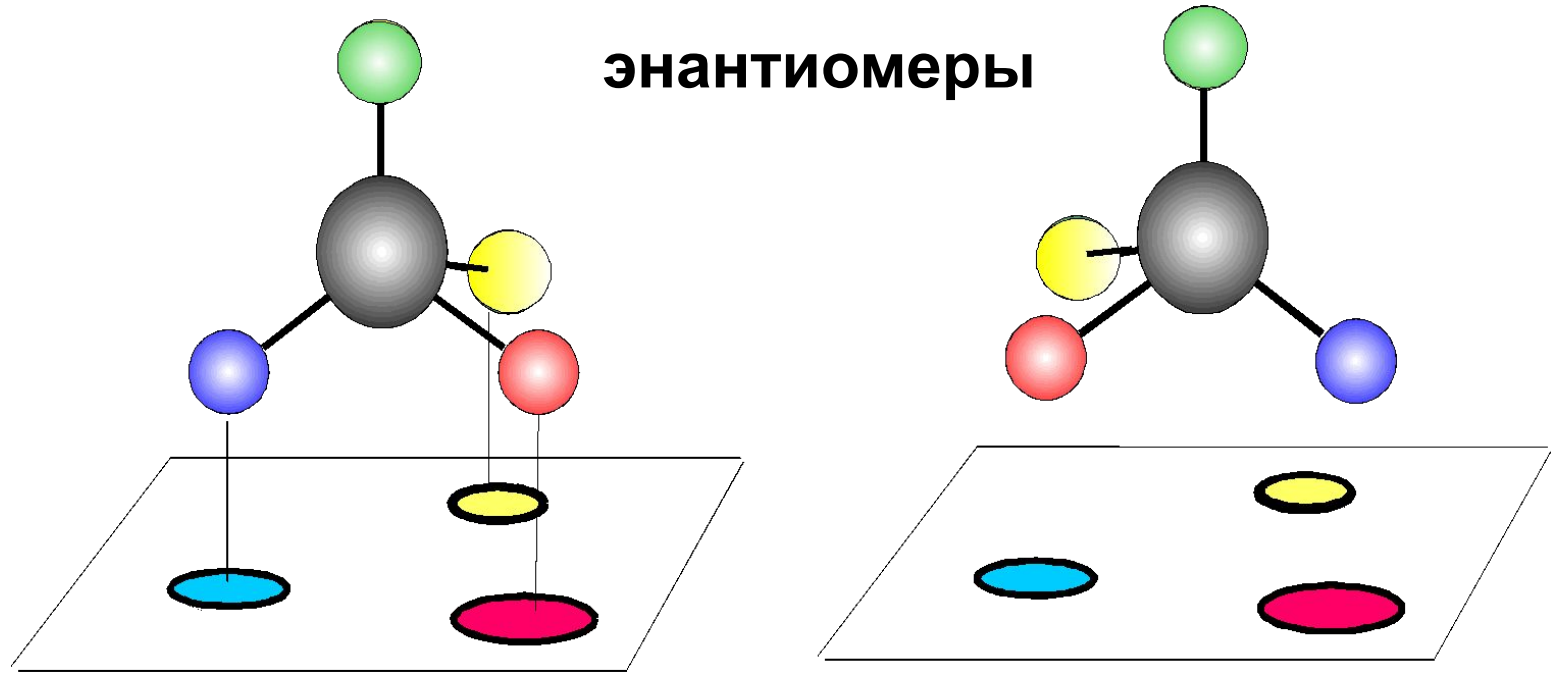
Энантиомеры – **оптические изомеры**

Левовращающий изомер – (-) – или **L-изомер**,

Правовращающий изомер – (+) – или **D-изомер**.

**3) Физиологические (биологическое значение  
оптической изомерии)**

**а) Энантиомеры различаются взаимодействием с ферментами, молекулы которых хиральны**



**Активный центр фермента**

б) Энантиомеры оптически активных **лекарственных веществ** обладают различной физиологической активностью, например:

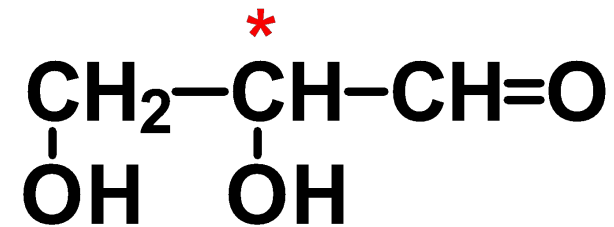
(-)-сарколизин оказывает противоопухолевое действие, а (+)-изомер - неактивен и др.

в) Вкус пищи (разный) связан с различным взаимодействием асимметрических атомов С, содержащихся в пищевых продуктах, с хиральными центрами вкусовых сосочков, например:  $\alpha$ -D-манноза – сладкая,  $\beta$ -D-манноза – горькая, (+)-аспарагин – сладкий, (-)-изомер – безвкусный и т.д.)

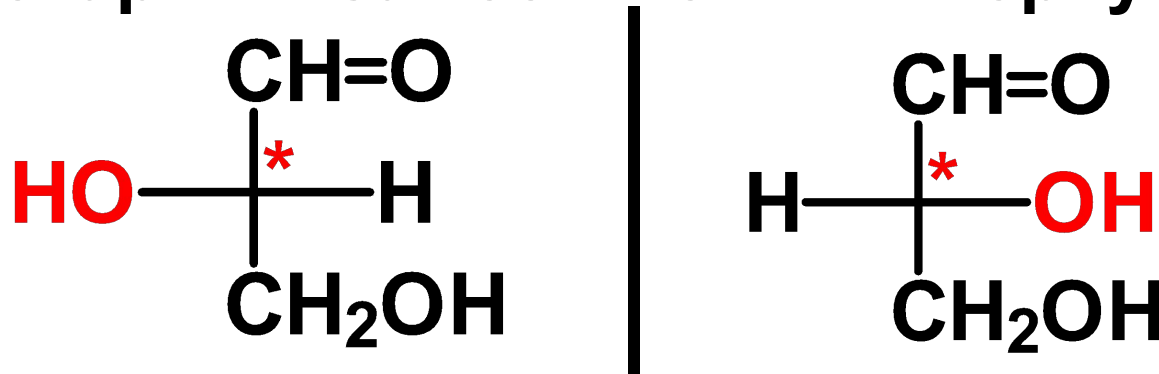
# Изображение и номенклатура энантиомеров

## Абсолютная конфигурация

Формулы (проекция) Фишера



Правило: углеродная цепь – по вертикали, старший заместитель – вверху.

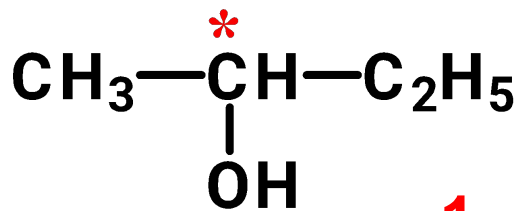


L(-)-Глицериновый альдегид

D(+)-Глицериновый альдегид

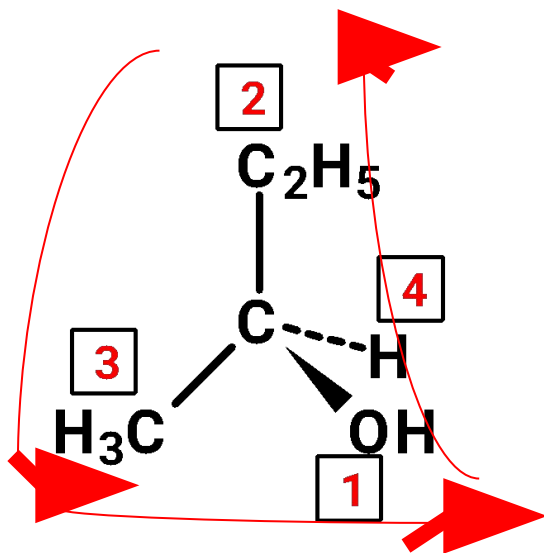
Розанов (1906) произвольно приписал правому изомеру D-конфигурацию

1951 г. – это доказано!!!

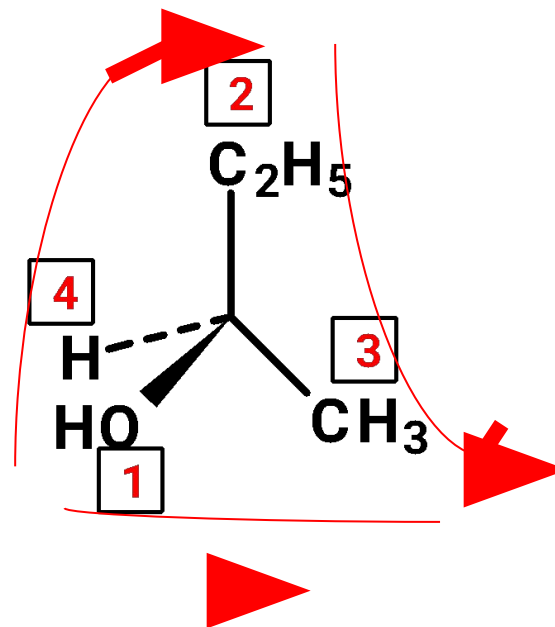


## R,S – номенклатура (более современная)

1 - самый старший, 4 - младший



**S**-бутанол-2



**R**-бутанол-2

Молекулу рассматривают со стороны, противоположной 4

Правила старшинства: 1) I > Br > Cl > SH > OH > NH<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub> > H  
2) COOH > CH=O > CH<sub>2</sub>OH и т.д.

**Диастереомеры** – такие оптические изомеры, которые не являются энантиомерами (у них конфигурация одного асимметрического центра совпадает, а другого (других) – не совпадает).

У диастереомеров все физические и химические свойства различны (на этом основан химический способ разделения рацемических смесей на антитиподы).

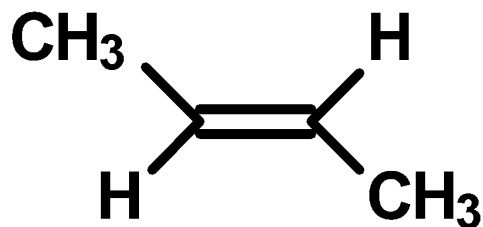
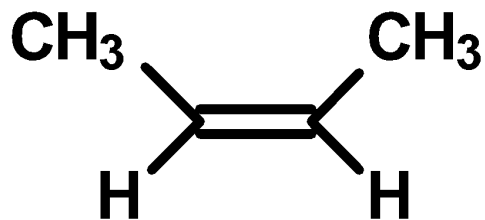


# **ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ** **(ЦИС-, ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ или E,Z-ИЗОМЕРИЯ)**

**Причина существования** геометрической изомерии – **невозможность** свободного вращения вокруг двойной связи или вокруг  $\sigma$ -связей, образующих цикл

**Геометрические изомеры** отличаются расположением заместителей у атомов углерода относительно плоскости двойной связи или плоскости цикла

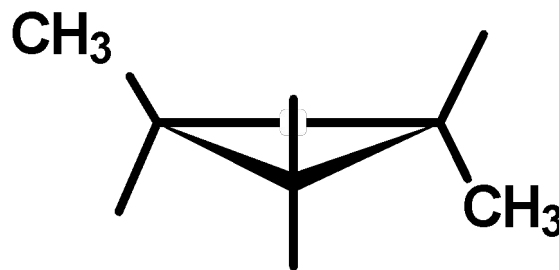
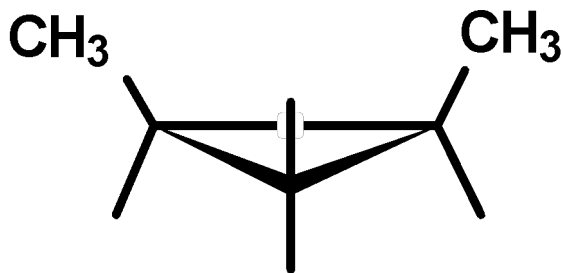
# Геометрическая изомерия алкенов и циклоалканов



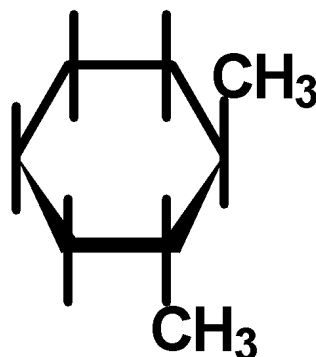
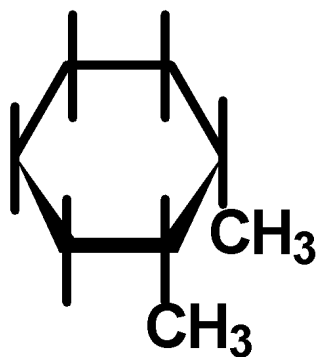
Цис-

Транс-

бутены-2



**Цис-**  
**1,2-диметилциклопропаны**



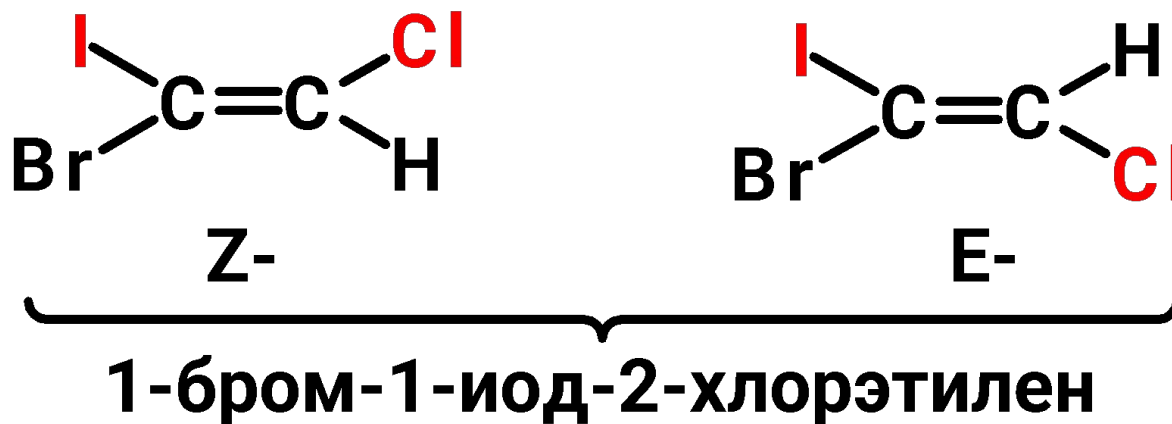
**цис-**  
**1,2-диметилциклогексаны**

**транс-**

Кресло и ванна постоянно переходят друг в друга, поэтому усредненная конформация - **плоскость**, т.е. возможна также геометрическая изомерия

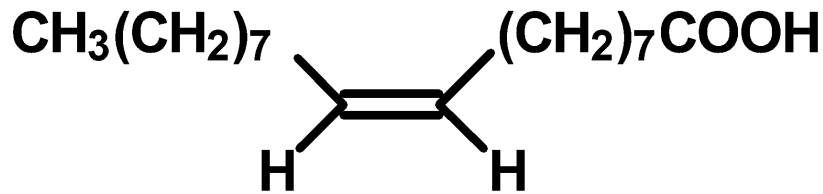
В общем случае (когда все 4 заместителя – разные)  
используется **E,Z-изомерия**

Если старшие заместители находятся по одну сторону от плоскости двойной связи, то это – **Z-изомер** («zusammen» - «вместе»), если - по разные стороны, то – **E-изомер** («entgegen» - «напротив»)

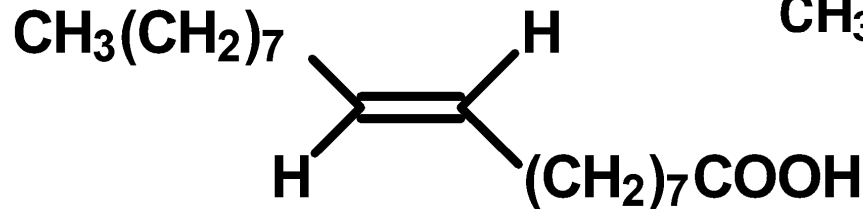
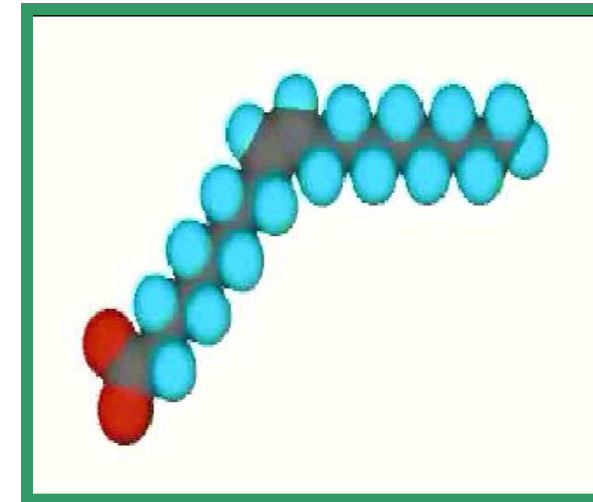


# Медико-биологическое значение геометрической изомерии

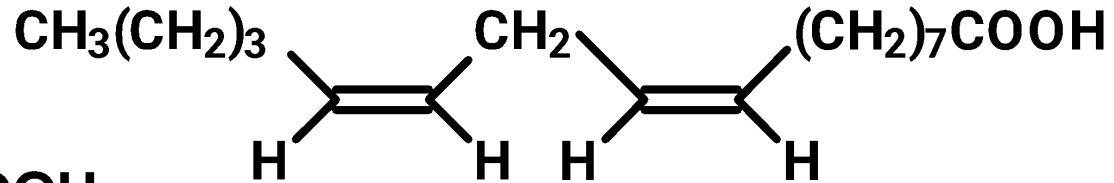
## 1. 9,10-Октадеценовые кислоты



**олеиновая (цис-) (в организме!)**

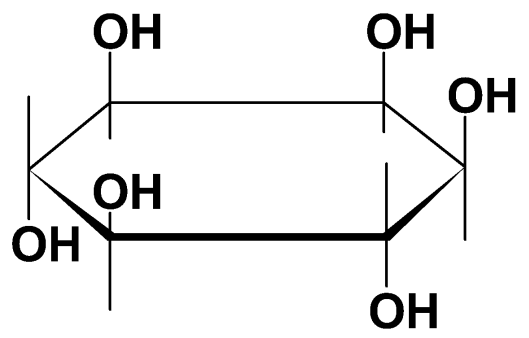


**элаидиновая (транс-)  
(отсутствует в организме)**

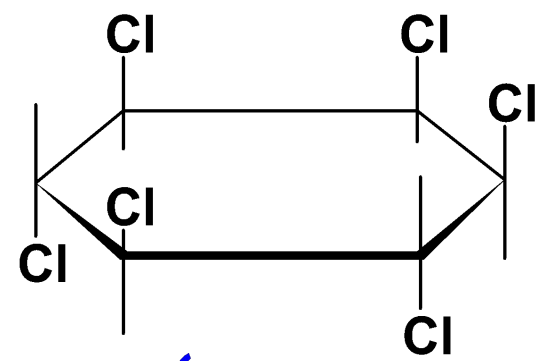


**линолевая кислот  
(все дв. связи – цис-)**

2.

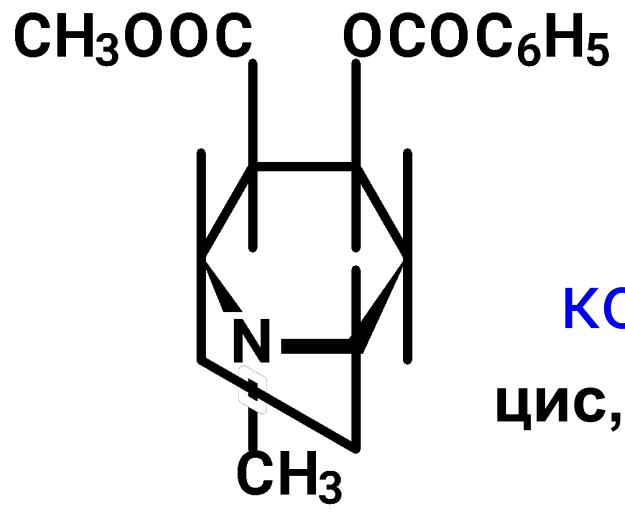


**инозит (витамин для роста насекомых)**

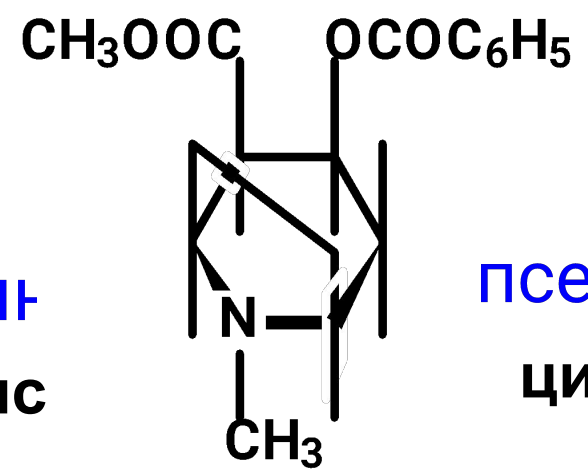


**линдан (гексахлоран) - инсектицид**

3.



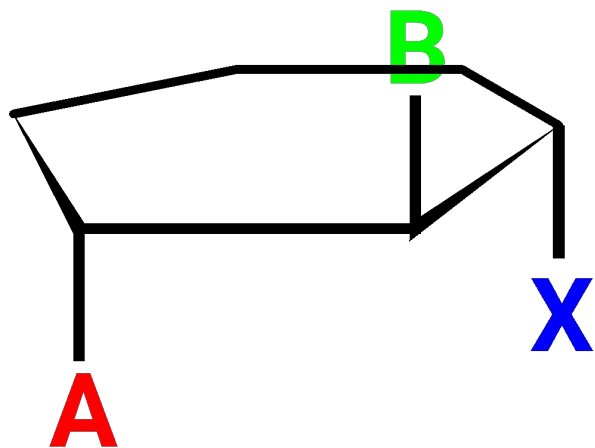
**кокаин**  
цис,транс



**псевдокаин**  
цис,цис

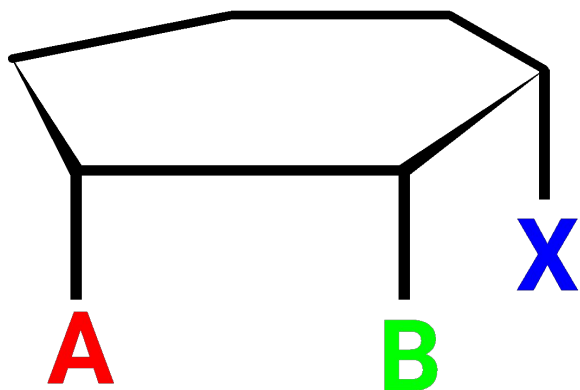
# Физиологически активное вещество

рецептор

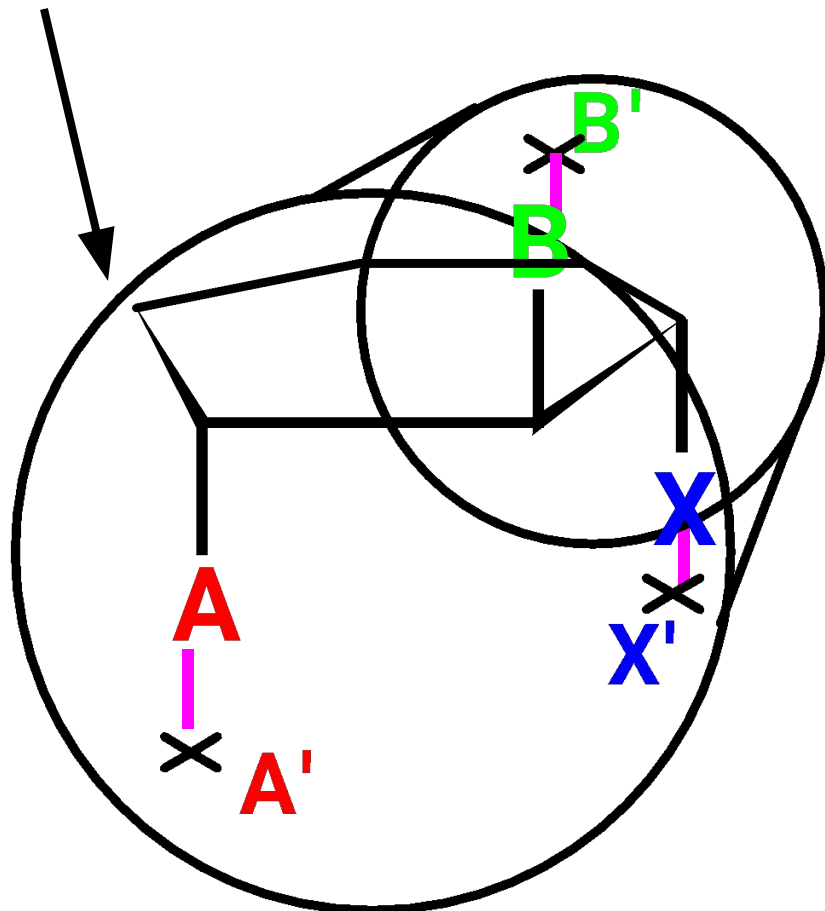


цис, транс

неактивный изомер

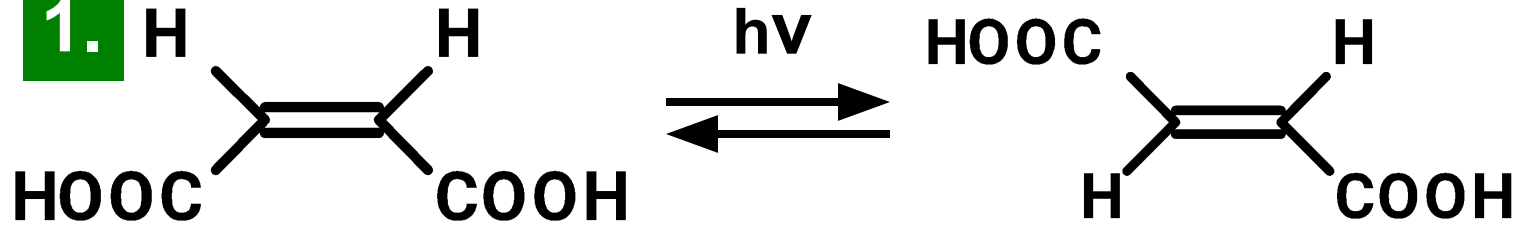


цис, цис



# Цис, транс-изомеризация

1.

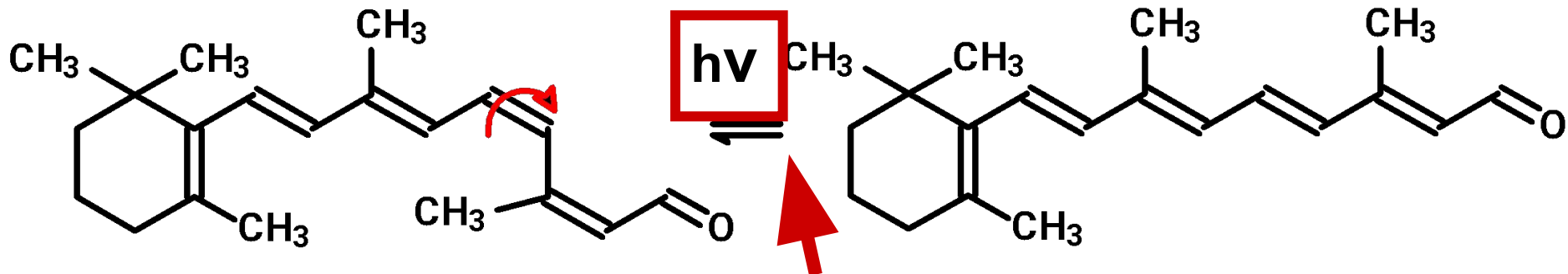


псориаз

малеиновая кислота      фумаровая кислота

2.

Витамин А (участвует в зрительном восприятии, особенно при слабом освещении)



Цис-ретиаль

фермент

Транс-ретиаль